

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 D 241/06**

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 27 36 230 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 27 36 230**

⑫

Aktenzeichen: P 27 36 230.7

⑬

Anmeldetag: 11. 8. 77

⑭

Offenlegungstag: 16. 2. 78

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

13. 8. 76 Japan 96020-76

⑤④

Bezeichnung: 1,2-Dihydropyrazin-Derivate

⑦①

Anmelder: Nippon Soda Co., Ltd.; Sagami Chemical Research Center; Tokio

⑦④

Vertreter: Vossius, V., Dr.; Vossius, D., Dipl.-Chem.; Hiltl, E., Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦⑦

Erfinder: Ohtsuka, Yozo, Sagamihara, Kanagawa; Ito, Masaru, Toyama; Tomita, Nobuo, Tonami, Toyama (Japan)

Recherchenantrag gem. § 28 a PatG ist gestellt

**DE 27 36 230 A 1**

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL  
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 95 · PHONE: (089) 47 40 78  
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29463 VOPAT D

2736230

5 u.Z.: M 307 (Vo/kä)  
Case: FS/ 1-8

11. AUG 1977

NIPPON SODA CO., LTD.,  
Tokyo, Japan

und

10 SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER  
Tokyo, Japan

---

" 1,2-Dihydropyrazin-Derivate "

---

Priorität: 13. 8. 1976, Japan, Nr. 96 020/76

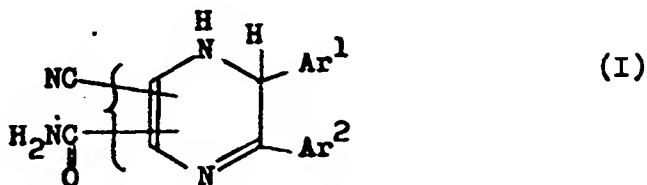
---

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I

20



in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> organische Reste darstellen.

25 2. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I,  
in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> gegebenenfalls substituierte aromatische  
Reste darstellen.

809807/0819

2736230

- 1 3. Verbindungen nach Anspruch 2 der allgemeinen Formel I,  
in der  $Ar^1$  und  $Ar^2$  Phenylgruppen, kondensierte aromatische  
Gruppen oder heteroaromatische Reste darstellen, die gegeben-  
nenfalls substituiert sind.
- 5
4. Verbindungen nach Anspruch 2 oder 3 der allgemeinen For-  
mel I, in der die Substituenten niedere Alkyl- oder Alkoxy-  
reste, Nitro- oder Cyanogruppen, Halogenatome, Aldehydgrup-  
pen, niedere Alkenyl- oder niedere Alkylidendioxyreste oder  
10 Aminogruppen bedeuten.
5. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der  $Ar^1$  und  $Ar^2$  Phenylgruppen darstellen.
- 15 6. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Phenylgruppe und der  
andere Rest einen kondensierten aromatischen Rest, einen nie-  
deren Alkylphenylrest, eine Cyanphenyl-, Halogenphenyl-,  
Nitrophenyl-, niedere Alkoxyphenyl-, niedere Alkylidendioxy-  
20 phenyl- oder Formylphenylgruppe darstellt.
7. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Halogenphenylgruppe  
und der andere Rest eine Cyanphenyl- oder Aminophenylgruppe  
25 darstellt.
8. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  einen niederen Alkylphe-

809807/0819

1 nylrest und der andere Rest eine Nitrophenyl-, <sup>2736230</sup>Formylphenyl-  
oder Cyanphenylgruppe darstellt.

9. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
5 in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Furylgruppe und der  
andere Rest einen kondensierten aromatischen Rest, eine nie-  
dere Alkoxyphenyl-, Furyl-, Cyanphenyl- oder Nitrophenylgrup-  
pe darstellt.

10 10. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Cyanphenylgruppe und  
der andere Rest eine niedere Alkoxyphenylgruppe darstellt.

11. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
15 in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Phenylgruppe und der  
andere Rest eine Phenyl-, niedere Alkylphenyl-, Nitrophenyl-,  
Cyanphenyl- oder Halogenphenylgruppe oder einen kondensier-  
ten aromatischen Rest darstellt.

20 12. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Furylgruppe und der  
andere Rest eine Nitrophenyl-, Cyanphenyl-, niedere Alkoxy-  
phenyl- oder Furylgruppe oder einen kondensierten aromatischen  
Rest darstellt.

25 13. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  einen aromatischen Rest  
und der andere Rest einen nicht aromatischen Rest darstellt,

809807/0819

1 die gegebenenfalls substituiert sind.

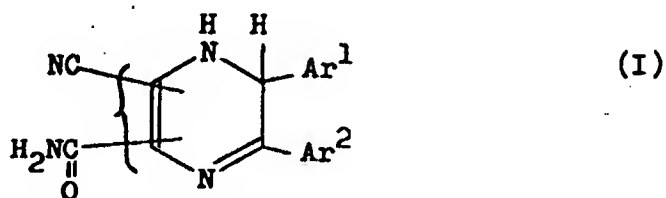
14. Verbindungen nach Anspruch 13 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Cyanphenylgruppe und  
5 der andere Rest eine 1,8(9)-p-Menthadienylgruppe darstellt.

15. Verbindungen nach Anspruch 13 der allgemeinen Formel I,  
in der einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  eine Nitrophenylgruppe  
und der andere Rest einen niederen Alkylrest darstellt.

10

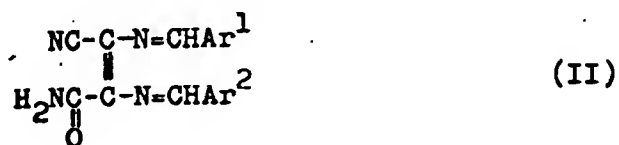
16. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dihydropyrazin-Deriva-  
ten der allgemeinen Formel I

15



in der  $Ar^1$  und  $Ar^2$  organische Reste darstellen, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man entweder

20 (a) ein Carboxamid der allgemeinen Formel II

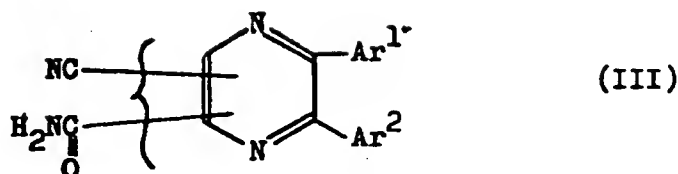


25 in der  $Ar^1$  und  $Ar^2$  die vorstehende Bedeutung haben, in Ge-  
genwart eines polaren Lösungsmittels auf Temperaturen  
von höchstens 100°C erhitzt, oder

(b) ein disubstituiertes Cyanopyrazincarboxamid der allge-

809807/0819

1 meinen Formel III

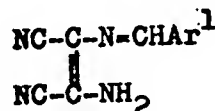


5

in der  $Ar^1$  und  $Ar^2$  die vorstehende Bedeutung haben, in einem polaren Lösungsmittel mit Natriumborhydrid partiell hydriert.

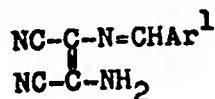
10 17. Verfahren nach Anspruch 16 (a), dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 50 bis 100°C in Abwesenheit einer basisch reagierenden Verbindung durchführt.

15 18. Verfahren nach Anspruch 16 (a) oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß man ein durch Umsetzung einer Schiff-Base der allgemeinen Formel



20 mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel  $Ar^2CHO$ , in der  $Ar^2$  die in Anspruch 16 angegebene Bedeutung hat, erhaltenes Carboxamid der allgemeinen Formel II einsetzt.

25 19. Verfahren nach Anspruch 16 (a), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schiff-Base der allgemeinen Formel



809807/0819

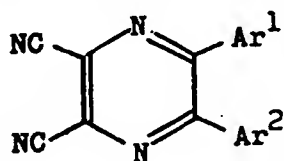
2736230

- 1 mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel  $\text{Ar}^2\text{CHO}$ , in der  $\text{Ar}^2$  die in Anspruch 16 angegebene Bedeutung hat, bei Temperaturen unterhalb  $50^\circ\text{C}$  unter basischen Bedingungen in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels umgesetzt und daß das Carboxamid
- 5 enthaltende Reaktionsgemisch ohne Isolierung des Carboxamids bei Temperaturen unterhalb  $50^\circ\text{C}$  unter basischen Bedingungen in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels weiter umgesetzt.

20. Verfahren nach Anspruch 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II einsetzt, in der  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  gegebenenfalls substituierte aromatische Reste bedeuten.

21. Verfahren nach Anspruch 16 (b), dadurch gekennzeichnet, daß man die partielle Hydrierung bei Temperaturen von 0 bis  $50^\circ\text{C}$  durchführt.

22. Verfahren nach Anspruch 16 (b), dadurch gekennzeichnet, daß das disubstituierte Cyanopyrazincarboxamid der allgemeinen Formel III durch Umsetzung eines disubstituierten Dicyanopyrazins der allgemeinen Formel



in der  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  organische Reste darstellen, mit Wasserstoffperoxid in Wasser oder in einem wasserhaltigen polaren Lösungsmittel und in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes,

809807/0819

1 eines Erdalkalimetallsalzes oder eines Ammoniumsalzes eines  
Übergangsmetalloxids als Katalysator hergestellt worden  
ist.

5 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß  
ein disubstituiertes Dicyanopyrazin der angegebenen allgemei-  
nen Formel eingesetzt worden ist, in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> gegeb-  
enfalls substituierte aromatische Reste bedeuten.

10

15

20

25

809807/0819



- 5 u.Z.: M 307  
Case: FS/ 1-8

NIPPON SODA CO., LTD.  
Tokyo, Japan

und

- 10 SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER  
Tokyo, Japan

---

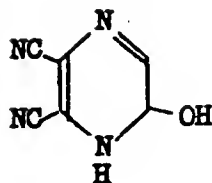
" 1,2-Dihydropyrazin-Derivate "

---

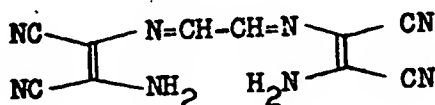
- 15 Einige natürlich vorkommende Pigmente enthalten in ihrem Molekül einen Pyrazinring. Pteridin-Derivate sowie Luciferin aus dem Glühwürmchen *Cypridina hilgendorffii* enthalten in ihrem Molekül eine 1,4-Dihydropyrazin-Gruppe.
- 20 In der US-PS 2 200 689 sind heterocyclische Pyrazinocyaninfarbstoffe beschrieben, die durch Kondensation von Diaminomaleinsäuredinitril mit 1,2-Dicarbonylverbindungen hergestellt werden. Die Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril mit Glyoxal verläuft anscheinend über ein rotgefärbtes Zwischenprodukt, das nicht mit Phenylhydrazin reagiert, und somit auf das Fehlen einer Carbonylgruppe hinweist. Für diese Verbindung wurde von L.E. Hinkel u. Mitarb., J.Chem. Soc., 1937, S. 1432, folgende Strukturformel vorgeschlagen:

809807/0819

2736230

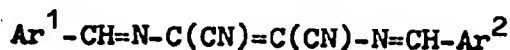


Die 1,2-Dihydropyrazin-Struktur scheint unwahrscheinlich zu sein, da F.D. Popp, Heterocyclic Chem., Bd. 11 (1974), S. 79, bei dieser Umsetzung ein gelbes Zwischenprodukt folgender Formel

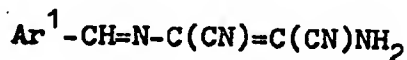


isolierte; diese Verbindung ist wahrscheinlich die gleiche Verbindung, wie die rotgefärbte Substanz.

In den US-PSen 3 912 724 und 3 914 276 sind Bisanil-Dispersionsfarbstoffe der allgemeinen Formel



beschrieben, die unter anderem durch Umsetzung von Monoanil-Derivaten von Diaminomaleinsäuredinitril der allgemeinen Formel



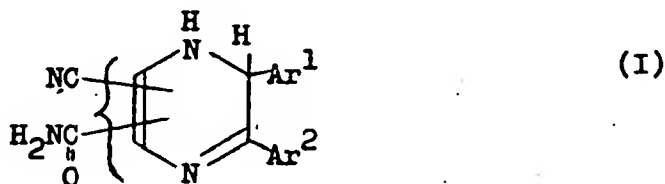
mit 2 Mol eines unterschiedlichen aromatischen Aldehyds der allgemeinen Formel  $\text{Ar}^2\text{CHO}$  in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines sekundären oder tertiärenamins als Katalysator und unter gleichzeitiger azeotroper Abdestillation des bei der Kondensationsreaktion (75 bis 80°C) entstandenen

800807/0819

1 Reaktionswassers hergestellt werden. In diesen Patentschriften ist beschrieben, daß das Verfahren ein Produktgemisch liefert, das sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Verbindungen enthält. Deshalb besteht das bevorzugte Verfahren  
5 in einem vierstufigen Verfahren, nämlich der Herstellung und Reduktion des Monoanils, der Kondensation mit dem zweiten Aldehyd und der Oxidation zu den Bisanil-Verbindungen. Diese Bisanil-Verbindungen enthalten offenkettige Azomethinbindungen, die bekanntlich hydrolyseempfindlich sind und keine Nei-  
10 gung zur Ringschlußreaktion zu Dihydropyrazin-Verbindungen zeigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 1,2-Dihydropyrazin-Derivate sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zu schaffen.  
15 Diese 1,2-Dihydropyrazin-Derivate sind wertvolle Farbstoffe sowie wertvolle organische Zwischenprodukte.

Gegenstand der Erfindung sind somit 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I.



25 in der Ar¹ und Ar² organische Reste darstellen. Die geschwungene Klammer bei der Nitril- und Carbonamidgruppe bedeutet, daß die Stellung dieser Gruppen vertauscht werden kann. Vorzugsweise bedeuten die Reste Ar¹ und Ar² gegebenenfalls

809807/0819

- 1 substituierte Phenylgruppen, kondensierte aromatische Reste  
oder 5-gliedrige oder 6-gliedrige heteroaromatische Reste.

5 Sofern die Reste  $Ar^1$  und/oder  $Ar^2$  substituiert sind, sind die  
Substituenten vorzugsweise niedrigere Alkyl- oder Alkoxyreste,  
Nitro- oder Cyangruppen, Halogenatome oder Amidreste. Die  
Zahl und die Stellung der Substituenten an den Resten  $Ar^1$  und/  
oder  $Ar^2$  ist nicht kritisch.

- 10 Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der  
(a) sowohl  $Ar^1$  als auch  $Ar^2$  Phenylgruppen darstellen,  
(b) entweder  $Ar^1$  oder  $Ar^2$  eine Phenylgruppe und der andere  
Rest einen kondensierten aromatischen Rest, eine niedrigere  
Alkylphenyl-, Cyanphenyl-, Halogenphenyl-, Nitrophenyl-  
15 oder niedrigere Alkoxyphenylgruppe, eine niedrigere Alkyliden-  
dioxyphenyl- oder Formylphenylgruppe darstellt;  
(c) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Halogenphenylgruppe  
und der andere Rest eine Cyanphenyl- oder Aminophenyl-  
gruppe;  
20 (d) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine niedrigere Alkylphenyl-  
gruppe und der andere Rest eine Nitrophenyl-, Formyl-  
phenyl- oder Cyanphenylgruppe;  
(e) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Furylgruppe und der  
andere Rest ein kondensierter aromatischer Rest, eine  
25 niedrigere Alkoxyphenyl-, Furyl-, Cyanphenyl- oder Nitrophenyl-  
gruppe;  
(f) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Cyanphenylgruppe und  
der andere Rest eine niedrigere Alkoxyphenylgruppe;

809807/0819

- 1 (g) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Phenylgruppe und  
der andere Rest eine Phenyl-, niedere Alkylphenyl-,  
Nitrophenyl-, Cyanphenyl- oder Halogenphenylgruppe oder  
eine kondensierte aromatische Gruppe;
- 5 (h) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Furylgruppe und der  
andere Rest eine Nitrophenyl-, Cyanphenyl-, niedere Alk-  
oxyphenyl- oder Furylgruppe oder ein kondensierter aroma-  
tischer Rest;
- (i) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Cyanphenylgruppe  
10 und der andere Rest eine 1,8(9)-p-Menthadienylgruppe und
- (j) einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  ist eine Nitrophenylgruppe  
und der andere Rest ein niederer Alkylrest.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind wertvolle  
15 Farbstoffe mit meist gelben klaren Farbtönen. Die Verbindun-  
gen fluoreszieren und zeigen eine Lumineszenz von grün bis  
gelb. Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen Schiff-  
Basen zeigen die Verbindungen der Erfindung selbst im direk-  
ten Sonnenlicht nur eine geringe oder keine Verfärbung. Dies  
20 beruht vermutlich darauf, daß die Verbindungen der Erfindung  
im Gegensatz zu Schiff-Basen durch eine Dihydropyrazin-Ring-  
struktur stabilisiert sind. Die Verbindungen der Erfindung  
behalten ihre leuchtenden Farben im Gemisch mit weißen Pig-  
menten, wie Zinkoxid, bei.

25 Die Verfahren zur Herstellung der 1,2-Dihydropyrazin-Deriva-  
te der allgemeinen Formel I können grob in zwei Verfahrens-  
weisen unterteilt werden, die nachstehend erläutert werden.

809807/0819

1 A) Cyclisation

Da die Ausgangsverbindungen, d.h. die Carboxamide der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel II, neue Verbindungen sind, wird die Herstellung der 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I ausgehend von Diaminomaleinsäuredinitril erläutert. Diese Verbindung ist ein technisches Produkt.

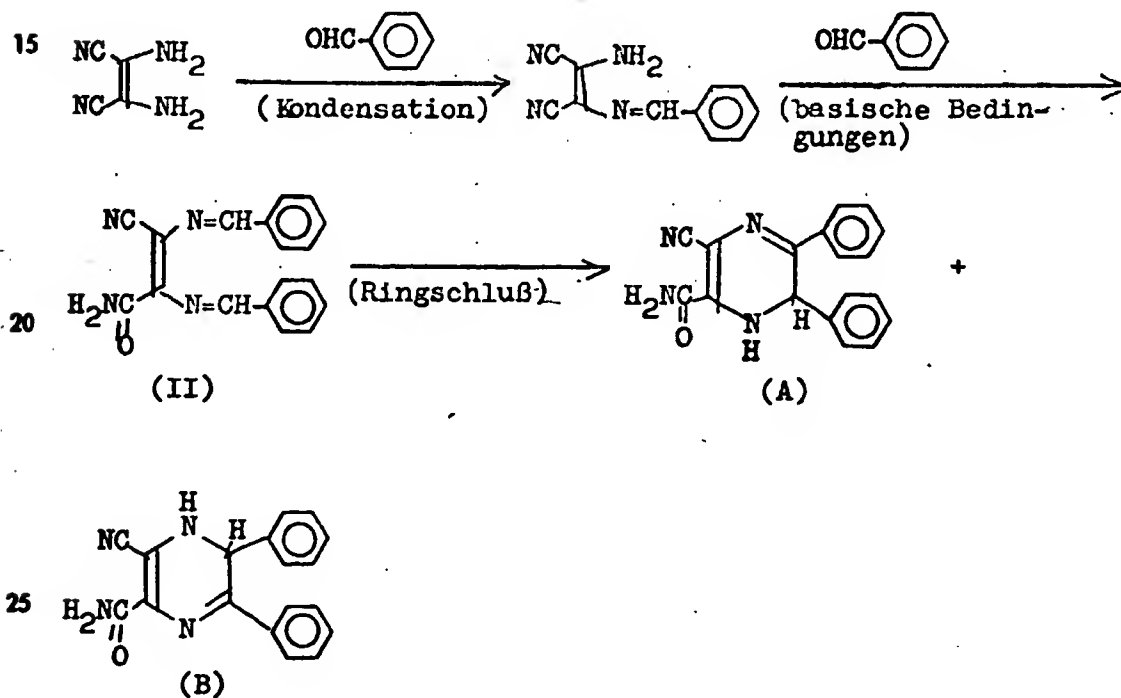
Die 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I lassen sich aus Diaminomaleinsäuredinitril und Aldehyden herstellen. Nach R.W. Begland u.Mitarb., J. Org. Chem., Bd. 39 (1974), S. 2341, können Schiff-Basen von Diaminomaleinsäuredinitril durch Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril mit Aldehyden hergestellt werden. Bei dieser Umsetzung entsteht als Nebenprodukt Wasser. Die Umsetzung ist somit eine Kondensationsreaktion. Bei der weiteren Umsetzung der entstandenen Schiff-Base mit einem Aldehyd unter basischen Bedingungen erfolgt überraschenderweise eine neuartige Additions- und Umlagerungsreaktion anstelle der vorstehend beschriebenen Wasserabspaltung, wobei eine Verbindung entsteht, die eine Amidgruppe enthält. Die 1,2-Dihydropyrazin-Derivate der allgemeinen Formel I können durch Ringschluß der Amidverbindung nach Isolierung oder ohne Isolierung aus dem Reaktionsgemisch hergestellt werden. Wenn die Amidverbindung aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert wird, kann die Ringschlußreaktion unter basischen Bedingungen in einem polaren Lösungsmittel, wie einem Alkohol oder Acetonitril, erreicht werden. Das Reaktionsgemisch kann gerührt oder stehengelassen werden.

809807/0819

sen werden. Wenn die Amidverbindung isoliert wird, kann die Ringschlußreaktion zum 1,2-Dihydropyrazin-Derivat der allgemeinen Formel I nach dem Auflösen der Amidverbindung in einem polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril, und Rühren oder Stehenlassen bewirkt werden. Die Umsetzung kann durch Erwärmen oder Erhitzen beschleunigt werden.

Wenn die Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  Phenylgruppen darstellen, kann die Umsetzung durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Reaktionsschema (I):



809807/0819

- 1 Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Kondensation mit einem Aldehyd wird im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb 50°C und vorzugsweise unterhalb Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionszeit hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Im allgemeinen beträgt sie einige Minuten bis zu mehreren Stunden. Die Ringschlußreaktion kann in einem verhältnismäßig breiten Temperaturbereich durchgeführt werden, doch wird im allgemeinen bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur gearbeitet. Wenn die zweite Stufe des Verfahrens unter sauren Bedingungen durchgeführt wird, entsteht nicht das Amid der allgemeinen Formel II sondern das in den US-PSen 3 912 724 und 3 914 276 beschriebene Bisanilidnitril. Die Kondensation unter sauren Bedingungen erfordert schärfere Reaktionsbedingungen als das erfindungsgemäße Kondensationsverfahren, und es bilden sich dunkel gefärbte Nebenprodukte. Wenn die Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> verschieden sind, entsteht ein Gemisch von Produkten durch Austauschreaktion der Schiff-Base mit dem Aldehyd; vgl. P.S. Robertson und J. Waughan, J. Am. Chem. Soc., Bd. 80 (1958), S. 2691. Derartige unerwünschte Nebenreaktionen werden im erfindungsgemäßen Verfahren vermieden.

- 25 Das im Reaktionsschema (I) erhaltene Produkt ist ein Gemisch der Isomeren der Formel (A) und (B). Die reinen Verbindungen können durch fraktionierte Umkristallisation erhalten werden, die in den Ausführungsbeispielen beschrieben ist. Für praktische Zwecke wird jedoch gewöhnlich das Gemisch der Isomeren verwendet. Die Unterscheidung und Identifizierung der Isome-

809807/0819



1 ren kann durch Vergleich ihrer NMR-Spektren, IR-Spektren und  
Fluoreszenz-Spektren durchgeführt werden. Ihre Struktur  
steht fest, da beide Verbindungen (A) und (B) bei der Oxida-  
tion mit Wasserstoffperoxid 5,6-Diphenyl-3-cyanpyrazin-2-  
5 carboxamid liefern. Die Struktur dieser Verbindung wird durch  
unabhängige Synthese aus Diaminomaleinsäuredinitril und Di-  
benzoyl bestätigt.

Die Carboxamide der allgemeinen Formel II sind neue Verbin-  
10 dungen, die nicht nur wertvolle Zwischenprodukte sondern  
auch Farbstoffe darstellen.

B) Partielle Reduktion

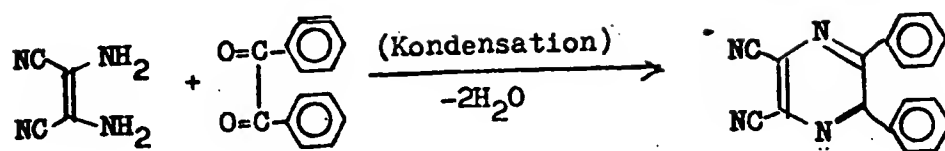
Die zur partiellen Reduktion eingesetzten 5,6-disubstituier-  
15 ten 3-Cyanpyrazin-2-carboxamide der nachstehend angegebenen  
allgemeinen Formel III sind neue Verbindungen. Deshalb wird  
das erfindungsgemäße Verfahren ausgehend von Diaminomalein-  
säuredinitril erläutert.

20 Wenn die Reste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> Phenylgruppen darstellen, kann das  
Verfahren durch folgendes Reaktionsschema erläutert werden:

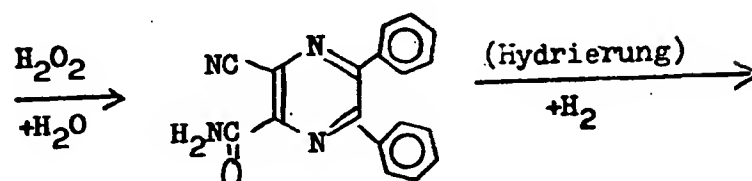
25

809807/0819

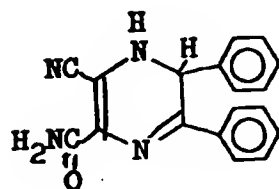
1 Reaktionsschema (II)



5



10



- 15 Bekanntlich entsteht bei der Umsetzung von Diaminomalein-säuredinitril mit einem disubstituierten Glyoxal der allge-meinen Formel Ar<sup>1</sup>COCOAr<sup>2</sup>, in der Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung haben, 5,6-disubstituierte 2,3-Dicyan-pyrazine; vgl. L.E. Hinkel u.Mitarb., J.Chem.Soc., 1937,  
20 S. 1432.

Eine der Cyangruppen des disubstituierten 2,3-Dicyanpyrazins wird sodann zum 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carbox-amid verseift.

25

Die bekannten Methoden der Hydrolyse der Cyangruppe einer Cyanverbindung zu einer Carboxamidverbindung können grob in vier Verfahrensweisen unterteilt werden. In der ersten Metho-

1 de wird eine starke Säure und in der zweiten Methode eine  
starke Base verwendet. Diese Verfahren können nur bei sol-  
chen Verbindungen angewendet werden, die im übrigen unter  
den Reaktionsbedingungen stabil sind. Häufig werden die  
5 Cyangruppen bis zur Carboxylgruppe hydrolysiert. Infolgedes-  
sen sind diese Methoden zur partiellen Hydrolyse von Verbin-  
dungen mit mehreren Cyangruppen zu einer Carboxamidgruppe  
unbefriedigend. Die dritte Methode zur partiellen Hydrolyse  
einer Cyanverbindung unter Verwendung einer Übergangsmetall-  
10 verbindung (vgl. S. Pwaskewas, Synthesis, 1974, S. 574),  
läßt sich nur bei sehr wenigen Cyanverbindungen anwenden, sie  
erfordert häufig spezielle Behandlungsbedingungen und kann  
daher kaum als allgemeines Verfahren angesehen werden. Die  
vierte Methode, bei der Wasserstoffperoxid unter basischen  
15 Bedingungen eingesetzt wird, ist als Badziszewsky-Reaktion  
bekannt. Diese Reaktion läßt sich unter milden Bedingungen  
durchführen. Die Umsetzung verläuft sehr rasch. Sie ist von  
S.R. Sandler und W. Karo, "Organic Functional Group  
Preparations", Academic Press, New York, (1968), S. 295 be-  
20 schrieben. Aber selbst nach diesem Verfahren ist es häufig  
nicht möglich, Cyangruppen selektiv zu hydrolysieren, weil  
die Umsetzung basische Bedingungen erfordert. Es ist er-  
sichtlich, daß die Cyangruppe unter basischen Bedingungen  
leicht vollständig hydrolysiert werden kann.

25

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß man 5,6-disubstitu-  
ierte 2,3-Dicyanpyrazine selektiv und partiell zu den ent-  
sprechenden 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carboxami-

808807/0819

- 1 den hydrolysieren kann, wenn man die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid in Wasser oder in einem wasserhaltigen polaren Lösungsmittels und in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes, eines Erdalkalimetallsalzes oder eines Ammoniumsalzes eines Übergangsmetalloxids als Katalysator durchführt. Nach diesem Verfahren gelingt es, reine 5,6-disubstituierte 3-Cyanpyrazin-2-carboxamide in sehr hohen Ausbeuten herzustellen.

- 10 Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren polaren Lösungsmittel sind Wasser, wasserhaltige aliphatische Alkohole, Ketone, cyclische Äther, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und Nitromethan. Äthanol ist besonders bevorzugt. Das Lösungsmittel wird in einer Menge von 3 bis 100 Gewichtsteilen, vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil Dicyanpyrazin eingesetzt. Die Umsetzung verläuft auch, wenn die Menge des Lösungsmittels außerhalb dieses Bereichs liegt, doch ist dies nicht bevorzugt, weil die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der niedrigen Katalysatorkonzentration zu gering ist. Andererseits können Nebenreaktionen ablaufen, wenn die Katalysatorkonzentration zu hoch ist.

- 25 Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze oder Ammoniumsalze von Übergangsmetalloxiden sind das Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz von Wolframsäure, das Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz von Molybdänsäure, das Natrium- oder Kaliumsalz der Tellursäure, Selensäure, Chromsäure oder Antimonsäure, und das Na-

809807/0819

- 1 Natriumsalz der Vanadinsäure. Natrium- oder Ammoniummolybdat ist bevorzugt, weil es besonders wirksam und leicht zugänglich ist. Der Katalysator wird in einer Menge von 0,1 bis 100 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Dicyanpyrazin, eingesetzt. Wasserstoffperoxid wird in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil Dicyanpyrazin eingesetzt. Ein großer Überschuß an Wasserstoffperoxid verursacht Nebenreaktionen, während bei Verwendung geringerer Mengen die Ausbeute absinkt. Als Wasserstoffperoxidquelle wird gewöhnlich 30prozentige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt.

- Im allgemeinen wird die Reaktionstemperatur im Bereich von 5 bis 50°C, vorzugsweise 15 bis 30°C gehalten, und die Reaktionszeit beträgt 2 bis 50 Stunden, vorzugsweise 10 bis 30 Stunden.

- Die erhaltenen 5,6-disubstituierten 3-Cyanpyrazin-2-carboxamide werden mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Natriumborhydrid, zu den 1,2-Dihydropyrazin-Derivaten der allgemeinen Formel I reduziert. Diese Hydrierung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 50°C durchgeführt.

- 25 Auch bei diesem Verfahren wird ein Gemisch der Isomeren (A) und (B) erhalten. Wenn die Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  verschieden sind, ist theoretisch die Bildung von vier Isomeren möglich, ebenso wie im Falle des Reaktionsschemas (I). Die der

009807/0810

- 1 Schiff-Basen-Struktur nächstliegende Cyangruppe, nämlich  
diejenige, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der  $-N=C$ -Bindung der  
Schiff-Base steht, wird bevorzugt zur Carboxamidgruppe redu-  
ziert. Sofern zusätzlich ein stark polarer Substituent im  
5 Molekül vorliegt, mit anderen Worten, wenn der aromatische  
Rest  $Ar^1$  oder  $Ar^2$  durch stark polare Gruppen, wie Nitro- oder  
Cyangruppen substituiert ist, fällt gewöhnlich das Dihydro-  
pyrazin an, bei dem die Doppelbindung an der Stelle beibe-  
halten ist, wo die aromatische Gruppe mit dem stark polaren  
10 Substituenten eingeführt worden ist. Dementsprechend fällt  
hauptsächlich ein Isomer an. Dies geht aus den Ausführungs-  
beispielen hervor.

- Es wurde festgestellt, daß die gemäß Reaktionsschema (I) und  
15 Reaktionsschema (II) hergestellten Verbindungen identisch  
sind. Dies ist ein weiteres Indiz für die Struktur der Ver-  
bindungen der allgemeinen Formel I.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

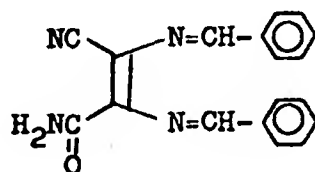
20

#### B e i s p i e l 1

- 5,88 g (0,03 Mol) Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril und  
3,18 g (0,03 Mol) Benzaldehyd werden in 20 ml Äthanol ge-  
löst. Sodann wird die Lösung in einem Eisbad abgekühlt und  
25 unter Rühren mit 2,53 g (0,025 Mol) Triäthylamin versetzt.  
Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten unter Kühlung und wei-  
tere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene  
Fällung wird abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Äthanol

809807/0819

gewaschen und an der Luft getrocknet. Es werden 7,20 g (80 % d. Th.) eines gelben Pulvers erhalten. Durch Auflösen des Pulvers in wasserfreiem Acetonitril und rasches Umkristallisieren werden hellgelbe Kristalle vom F. 163 bis 164°C (Zers.) erhalten. Im IR-Absorptionsspektrum der Verbindung als Kaliumbromid-Pressling, zeigen sich Banden bei 3410, 3130 und 1680  $\text{cm}^{-1}$ , die der Säureamidgruppe zugeordnet werden, sowie bei 2200  $\text{cm}^{-1}$ , die der Cyangruppe zuzuordnen ist. Das NMR-Spektrum der Verbindung, gemessen in Dimethylsulfoxid- $\text{d}_6$  mit Tetramethylsilan zeigt die Gegenwart von zwei Arten von Azomethin-Protonen (1,50 $\tau$  und 1,27 $\tau$ ) sowie die Gegenwart von zwei Arten von Phenylprotonen, die mit einer ungesättigten -C=N-Bindung in Konjugation stehen. Aufgrund der Spektren und der Elementaranalyse hat das Produkt folgende Struktur:



## Beispiel 2

Eine Lösung von 8,4 g (0,043 Mol) Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril und 5,3 g (0,05 Mol) Benzaldehyd in 150 ml Äthanol wird in einem Eisbad abgekühlt und mit 4 Tropfen 10prozentiger Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich hellgelb, und die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt um 3 bis 4°C an. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0 bis 2°C gerührt. Die entstandene Fällung wird

809807/0819

1 abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Äthanol gewaschen  
und getrocknet. Es wird die gleiche Verbindung wie in Bei-  
spiel 1 in einer Ausbeute von 12,5 g (82,7 % d. Th.) erhal-  
ten.

5

## B e i s p i e l 3

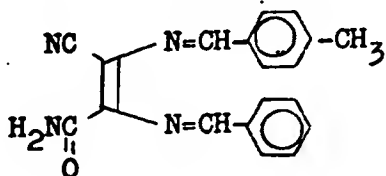
Eine Lösung von 6,6 g (0,034 Mol) Benzylidendiaminomalein-  
säuredinitril und 4,1 g (0,034 Mol) p-Methylbenzaldehyd in  
200 ml Methanol wird in einem Eisbad abgekühlt und innerhalb  
10 15 Minuten tropfenweise mit 3,6 g (0,036 Mol) Triäthylamin  
versetzt. Nach beendeter Zugabe hat sich das Reaktionsgemisch  
hellgelb gefärbt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stun-  
den unter Eiskühlung gerührt. Sodann wird die entstandene  
Fällung abfiltriert, der Filtrerrückstand zweimal mit kaltem  
15 Methanol und weitere zweimal mit warmem Methanol gewaschen  
und getrocknet. Es werden 6,3 g (59 % d. Th.) eines gelben  
Pulvers erhalten. Ein Teil des Produkts wird in Tetrahydro-  
furan gelöst und mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Da-  
nach wird das Filtrat mit Petroläther versetzt und das Pro-  
20 dukt ausgefällt. Es wird eine Verbindung vom F. 154 bis  
155°C (Zers.) erhalten. Das IR-Absorptionsspektrum der reinen  
Verbindung als Kaliumbromid-Pressling ist praktisch identisch  
mit dem des Rohprodukts. Es zeigen sich Banden bei 3450,  
3130 und 1695  $\text{cm}^{-1}$ , die der Säureamidgruppe zugeschrieben  
25 werden, sowie bei 2200  $\text{cm}^{-1}$ , die der Cyangruppe zugeordnet  
wird. Das NMR-Spektrum der reinen Verbindung, gemessen in Di-  
methylsulfoxid- $\text{d}_6$  mit Trimethylsilan als Standard zeigt die  
Gegenwart von zwei Azomethinprotonen (1,30 $\tau$  und 1,58 $\tau$ ), die

809807/0819



- 1 Gegenwart von Protonen eines p-substituierten Phenylrestes  
in Konjugation mit einer <sup>Bindung</sup>-C=N- (2,04 $\tau$ , 2,11 $\tau$ , 2,59 $\tau$  und  
2,66 $\tau$ ), die Gegenwart von Phenylprotonen in Konjugation mit  
einer -C=N-Bindung, die bei einem um etwa 0,28 ppm höheren  
5 magnetischen Feld beobachtet werden, als die entsprechenden  
Protonen im Benzyldiaminomaleinsäuredinitril, sowie die  
Gegenwart der Methylgruppe (7,94 $\tau$ ). Aufgrund der Spektren  
und der Elementaranalyse hat die Verbindung folgende Struktur:

10



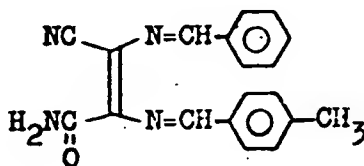
15

## B e i s p i e l 4

- Eine Lösung von 7,0 g (0,034 Mol) p-Methylbenzyldiaminomaleinsäuredinitril und 3,6 g (0,034 Mol) Benzaldehyd in  
200 ml Methanol wird in einem Eisbad abgekühlt und innerhalb  
15 Minuten tropfenweise mit 3,6 g (0,036 Mol) Triäthylamin  
20 versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch  
2 Stunden unter Eiskühlung und weitere 20 Stunden bei Raum-  
temperatur gerührt. Sodann wird die entstandene Fällung ab-  
filtriert und der Filtrerrückstand zweimal mit kaltem Metha-  
nol und weitere zweimal mit warmem Methanol gewaschen und  
25 an der Luft getrocknet. Es werden 8,4 g (78,5 % d. Th.) eines  
gelben Pulvers erhalten. Das Produkt ist nahezu rein, doch  
wird eine Analysenprobe nochmals aus Tetrahydrofuran um-  
kristallisiert. Es werden gelbe feine Kristalle vom F. 169

809807/0819

- 1 bis 170°C (Zers.) erhalten. Im IR-Spektrum der analysenreinen Probe als Kaliumbromid-Pressling zeigen sich Banden bei 3430, 3170 und 1680 cm<sup>-1</sup>, die der Gegenwart einer Säureamidgruppe zugeordnet werden, sowie bei 2200 cm<sup>-1</sup>, die der Gegenwart einer Cyangruppe zugeschrieben wird. Das NMR-Spektrum einer Probe in Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub> mit Trimethylsilan als Standard zeigt die Gegenwart von zwei Arten von Azomethin-Protonen (1,33τ und 1,52τ), die Gegenwart einer Methylgruppe (7,70 τ), die Gegenwart von Protonen einer Phenylgruppe in Konjugation mit einer -C=N-Bindung, sowie die Gegenwart von Protonen eines p-Phenylrestes in Konjugation mit einer -C=N-Bindung (1,98τ, 2,05τ, 2,35τ und 2,42τ). Aus den vorstehenden Befunden und der unterschiedlichen Löslichkeit der Verbindung in Lösungsmitteln ergibt sich, daß diese Verbindung eine andere Struktur hat als die Verbindung gemäß Beispiel 3. Die Elementaranalyse dieser Verbindung und der gemäß Beispiel 3 hergestellten Verbindung sind jedoch identisch.
- 20 Aus den vorstehenden Ergebnissen ergibt sich, daß die Verbindung folgende Struktur hat:



809807/0819

B e i s p i e l 5

1 g der gemäß Beispiel 1 oder 2 hergestellten Verbindung wird mit 10 ml Dimethylsulfoxid versetzt und 20 Minuten auf 80°C erwärmt. Sodann wird das Reaktionsgemisch in etwa das 10-fache Volumen Wasser gegossen und stehengelassen. Die entstandene gelbe Fällung wird abfiltriert und der Filterrückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 0,9 g eines gelben Pulvers erhalten. Das Produkt besteht aus einem Gemisch der Strukturisomeren (A) und (B). Das Produkt enthält nahezu keine Verunreinigungen und ist genügend rein, um als Farbstoff eingesetzt zu werden. Das Produkt kann durch fraktionierte Umkristallisation aus Benzol in die Isomeren (A) und (B) getrennt werden. Das Isomer (A) ist in Benzol weniger löslich als das Isomer (B).

Die Verbindung (A) wird in reiner Form durch Umkristallisation aus Nitromethan in einer Ausbeute von 10 % der Theorie erhalten. Es werden nadelähnliche gelbe Kristalle vom F. 224 bis 225°C erhalten, die grün fluoreszieren. Im IR-Spektrum von (A) zeigt sich die Gegenwart der Säureamidgruppe (3420, 3170 und 1665  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Gegenwart einer Cyangruppe (2215  $\text{cm}^{-1}$ ). Das NMR-Spektrum von (A) zeigt die Gegenwart einer -NH-CH=Gruppe (0,78  $\tau^d$  und 3,60  $\tau^d$ ) und die Gegenwart beider Phenylgruppen, von denen die eine in Konjugation mit der -C=N-Bindung steht.

Die Verbindung (B) wird in reiner Form durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan in einer

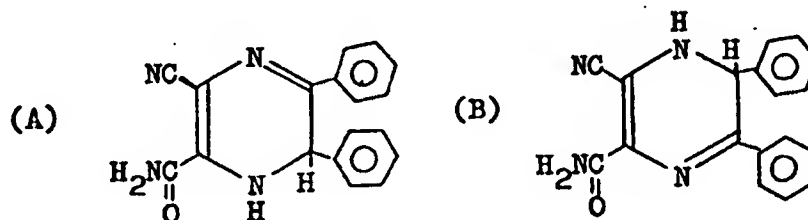
809807/0819

- 1 Ausbeute von 88 % d. Th. erhalten. Das Isomer (B) fällt in gelben Kristallen vom F. 190 bis 192°C an, und es zeigt im UV-Licht eine leuchtend gelbe Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI. Im IR-Absorptionsspektrum von (B) zeigt sich die Gegenwart  
5 der Amidgruppe (3460, 3340 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Gegenwart der Cyangruppe (2200  $\text{cm}^{-1}$ ). Das NMR-Spektrum von (B) zeigt die Gegenwart ähnlich substituierter Gruppen wie beim Isomer (A), doch ist die Stellung der Absorptionsmaxima etwas verschoben, im Vergleich zu denen der Verbindung (A).

10

Aus den vorstehenden Ergebnissen ergibt sich für das Isomer (A) und (B) folgende Strukturformel:

15

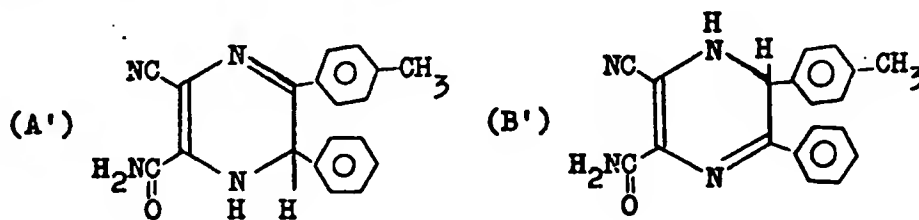


20

# Beispiel 6

Gemäß Beispiel 5 wird das in Beispiel 3 hergestellte Carboxamid umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen (A') in einer Ausbeute von 10 % und der Verbindung (B') in einer Ausbeute von 88 % erhalten:

25



809807/0819

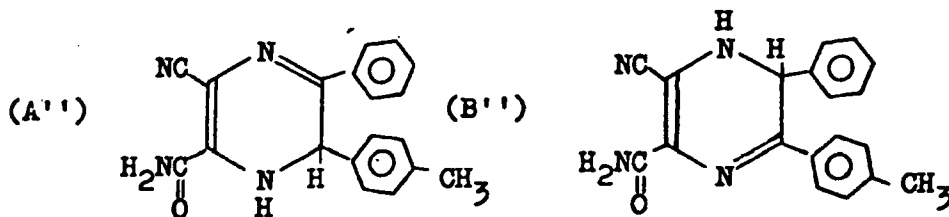
- 1 Die Verbindung (A') wird in reiner Form durch Umkristallisation aus Nitromethan erhalten. Die Verbindung fällt in gelben Nadeln vom F. 225 bis 226°C an. Sie zeigt grüne Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI. Im IR-Spektrum der Verbindung  
5 zeigt sich eine Bande bei 1667 cm<sup>-1</sup>, die der Amidocarbonylgruppe zuzuordnen ist.

- Die Verbindung (B') wird in reiner Form durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan erhalten.  
10 Die gelben Kristalle schmelzen bei 202 bis 205°C und zeigen im UV-Licht eine helle Fluoreszenz; vgl. Tabelle XI. Im IR-Absorptionsspektrum der Verbindung (B') zeigt sich eine Bande bei 1785 cm<sup>-1</sup>, die der Amidocarbonylgruppe zugeordnet wird.

15

### Beispiel 7

- Gemäß Beispiel 5 wird das in Beispiel 4 erhaltene Carboxamid umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindung (A'') in einer Ausbeute von 20 % und der Verbindung (B'') in einer Ausbeute  
20 von etwa 70 % erhalten.



25

Die Verbindung (A'') wird in reiner Form durch Umkristallisieren aus Nitromethan erhalten. Die gelben Nadeln schmelzen bei 230 bis 232°C (Zers.). Sie zeigen grüne Fluoreszenz;

809807/0819

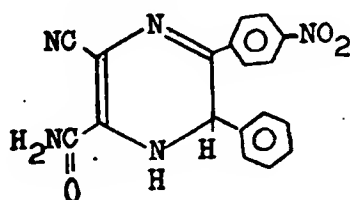
- 1 vgl. Tabelle XI. Die Verbindung (A") zeigt im IR-Absorptionsspektrum eine Bande bei  $1665\text{ cm}^{-1}$ , die der Gegenwart der Säureamidgruppe zugeordnet wird.
- 5 Die Verbindung (B") wird in reiner Form durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Äthylacetat und n-Hexan erhalten. Es werden gelbe feine Kristalle vom F.  $181$  bis  $184^{\circ}\text{C}$  (Zers.) erhalten, die im UV-Licht eine leuchtende Fluoreszenz zeigen. Im IR-Absorptionsspektrum der Verbindung (B")
- 10 tritt eine Bande bei  $1693\text{ cm}^{-1}$  auf, die der Säureamidgruppe zugeordnet wird.

## B e i s p i e l 8

- Ein Gemisch von  $3,0\text{ g}$  ( $0,0153\text{ Mol}$ ) Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril,  $2,6\text{ g}$  ( $0,0171\text{ Mol}$ ) p-Nitrobenzaldehyd
- 15 und  $50\text{ ml}$  Acetonitril wird in einem Eisbad abgekühlt und innerhalb  $10\text{ Minuten}$  tropfenweise mit  $1,6\text{ g}$  ( $0,016\text{ Mol}$ ) Triäthylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich augenblicklich gelb, und es entsteht eine Fällung. Das Ge-
- 20 misch wird eine weitere Stunde unter Eiskühlung gerührt. Sodann wird die entstandene Fällung abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Es werden  $4,1\text{ g}$  ( $77,2\%$  d. Th.) gelbe Kristalle erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan werden feine gelbe
- 25 Kristalle vom F.  $253$  bis  $255^{\circ}\text{C}$  (Zers.) erhalten. Das IR-Absorptionsspektrum der Verbindung als Kaliumbromid-Pressling zeigt folgende Banden:  $3380$ ,  $3170$ ,  $2220$ ,  $1662\text{ cm}^{-1}$  und weitere Banden. Das NMR-Spektrum der Verbindung zeigt folgende

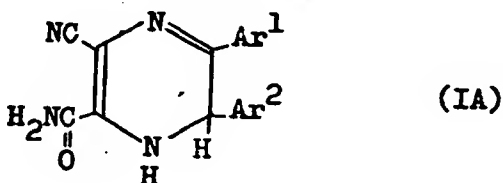
809807/0819

1 Maxima: 0,6 $\tau$  (Dublett, 2H), 1,6 $\tau$  (doppeltes Dublett, 5H),  
2,68 $\tau$  (Multipllett 7H) und 3,77 $\tau$  (Dublett, 1H). Das Massen-  
spektrum (200°C, 70 eV) der Verbindung zeigt folgende Peaks  
(nachstehend werden die Werte für m/e, die relative Festig-  
5 keit in Prozent und die Zuordnung nacheinander gegeben):  
347, 19, M<sup>+</sup>; 346, 16 (M-H)<sup>+</sup>; 345, 100, (M-2H)<sup>+</sup> und andere  
Peaks. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich für die Verbin-  
dung folgende Strukturformel:



15 B e i s p i e l e 9 bis 13

Gemäß Beispiel 8 werden die nachstehend angegebenen 1,2-Di-  
hydropyrazin-Derivate hergestellt. Die Ergebnisse sind in  
Tabelle I zusammengefaßt. Die Eigenschaften der Verbindungen  
sind in Tabelle II angegeben.



25

809807/0819

Tabelle I

Beispiel	Reaktionsteilnehmer		Ausbeute, %	Produkt	
	Schiff-Base	Aldehyd		Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
9			72		
10	"		53		
11	"		76		
12	"		71		
13			60		

809807/0819

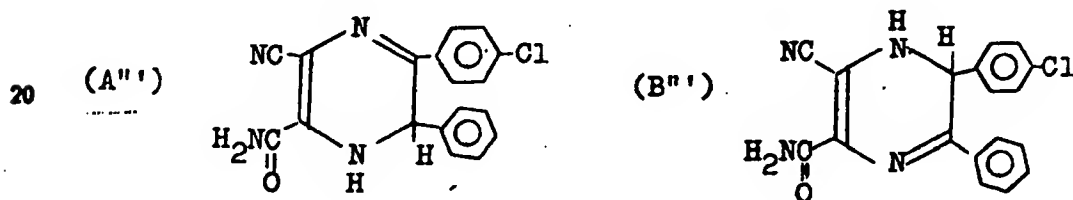


Tabelle II

Beispiel	F., °C	Aussehen
9	204 - 206 (Zers.)	gelbes Pulver
10	220 - 222 (Zers.)	gelbe Plättchen
11	240 - 241 (Zers.)	gelbes Pulver
12	203 - 204 (Zers.)	gelbes Pulver
13	242 - 246 (Zers.)	gelbes Pulver

B e i s p i e l 14

Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit p-Chlorbenzaldehyd umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen (A'') und (B'') erhalten:



Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen sind in  
Tabelle III zusammengefaßt.

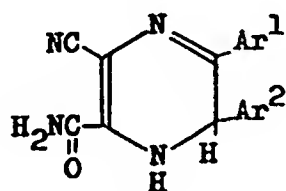
809807/0819

Tabelle III

	(A'')	(B'')
Ausbeute, %	37	56
F., °C	250-253	173-174

B e i s p i e l e 15 bis 28

Gemäß Beispiel 8 werden Verbindungen der allgemeinen Formel IA hergestellt. Die Ergebnisse und die physikalischen Konstanten der Verbindungen sind in den Tabellen IV und V zusammengefaßt:



(IA)





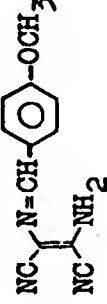



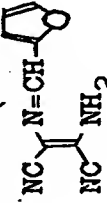
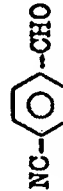
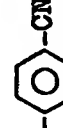

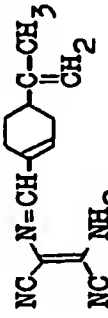
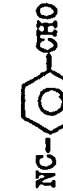
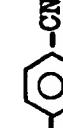

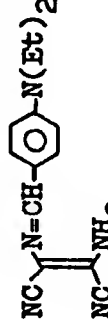

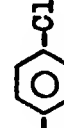



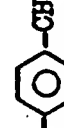

809807/0819

Tabelle IV

Bei- spiel	Reaktionsteilnehmer		Aus- beute, %	Produkt	
	Schiff-Base	Aldehyd		Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
15			13		
16			6		
17			47		
18			78		
19			93		

809807/0819

Tabelle IV - Fortsetzung

20				
21				
22				
23				
24				
25				

809807/0819

Tabelle IV- Fortsetzung

26			64		
27			43		
28			82		

809807/0819

- 36 -  
37

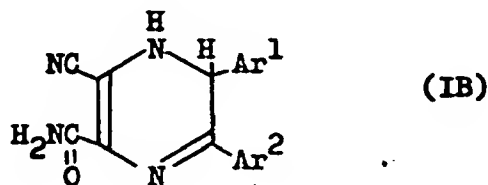
2736230

Tabelle V

Beispiel	F. °C (Zers.)
15	249 - 250
16	224 - 225
17	205 - 207
18	252 - 253
19	262 - 263
20	263 - 264
21	251 - 252
22	239 - 240
23	240 - 241
24	258 - 259
25	209 - 210
26	255 - 266
27	215 - 217
28	215 - 216

Beispiele 29 bis 32

Gemäß Beispiel 8 werden Verbindungen der allgemeinen Formel IB hergestellt. Die Ergebnisse und physikalischen Konstanten sind in Tabelle VI und VII zusammengefaßt.



809807/0819

Tabelle VI

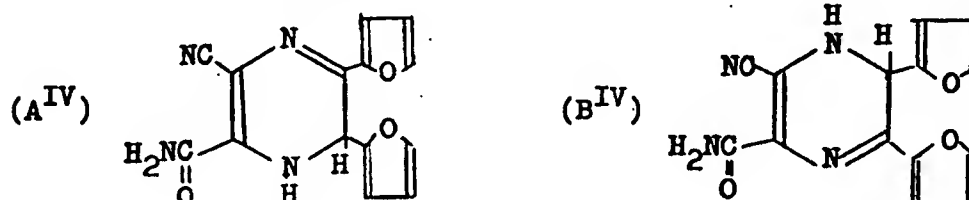
Bei- spiel	Reaktionssteilnehmer		Aus- beute, %	Produkt	
	Schiff-Base	Aldehyd		Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
29			70		
30			89		
31			90		
32			91		

809807/0818

Beispiel	F., °C (Zers.)
29	175 - 176
30	180 - 181,5
31	197 - 198
32	190

### Beispiel 33

Gemäß Beispiel 8 wird Furfurylidendiaminomaleinsäuredinitril mit Furfural umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen A<sup>IV</sup> und B<sup>IV</sup> erhalten:



Die Ausbeuten und physikalischen Daten sind in Tabelle VIII zusammengefaßt.

Tabelle VIII

	A <sup>IV</sup>	B <sup>IV</sup>
Ausbeute, %	10	66
F., °C	224 - 226	197 - 198

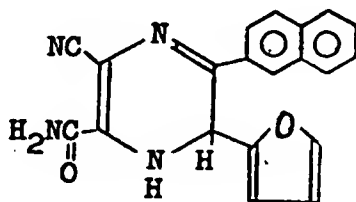
### Beispiel 34

Ein Gemisch von 9,3 g (0,05 Mol) Furfurylidendiaminomaleinsäuredinitril, 8,6 g (0,055 Mol) β-Naphthaldehyd und 60 ml Methanol wird auf unterhalb 0°C abgekühlt und innerhalb 5 Mi-

809807/0819



nuten tropfenweise mit 5,1 g (0,051 Mol) Triäthylamin versetzt. Danach wird das Gemisch 30 Minuten bei einer Temperatur unterhalb 0°C und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Fällung wird abfiltriert, mit 100 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Es wird in 41,5prozentiger Ausbeute ein Produkt folgender Strukturformel erhalten:



Die Verbindung schmilzt bei 144 bis 147°C.

#### Beispiel 35

Gemäß Beispiel 34 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit  $\beta$ -Naphthaldehyd umgesetzt. Es wird in 71prozentiger Ausbeute eine Verbindung folgender Strukturformel und vom F. 156 bis 158°C erhalten:



#### Beispiel 36

Beispiel 5 wird mit den in Tabelle IX angegebenen Lösungsmitteln anstelle von Dimethylsulfoxid und unter verschiedenen Bedingungen wiederholt. Die Reaktionsbedingungen und die

809807/0819

1 Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Tabelle IX

5	Lösungsmittel	Konzentration, g/ml	T., °C	Zeit, Std.	Verbindung (A) Ausbeute, %	Verbindung (B) Ausbeute, %
	Benzol	1	80	17,5	16	63
	Äthylacetat	1	80	7,0	20	70
	Nitromethan	1	80	2,0	73	
	Acetonitril	1	80	2,0	88	
10	Äthanol	1	78	2,5	46	
	Dimethylsulfoxid	10	90	0,67	92	
	Dimethylformamid	10	80	2,0	20	65

B e i s p i e l 37

15 3,0 g der durch Kondensation von Anthracen-9-aldehyd mit Diaminomaleinsäuredinitril erhaltenen Schiff-Base und 25 ml Benzaldehyd werden in 25 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und mit 1 ml Triäthylamin versetzt. Nach 1stündigem Rühren im Eisbad werden die entstandenen orange-  
20 farbenen Kristalle abfiltriert und aus Methyläthylketon umkristallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 190°C. Im IR-Absorptionsspektrum tritt bei 1697 cm<sup>-1</sup> die Carbonylbande auf.

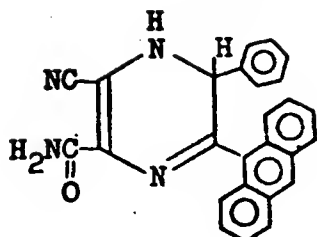
Massenspektrum: M<sup>+</sup> 402 (ber.: 402,46);

25 NMR-Spektrum: =CH-NH- (1,09τ und 4,43τ).

Die Verbindung hat vermutlich folgende Strukturformel:

809807/0819

42



## B e i s p i e l 38

3 g 5,6-Diphenyl-2,3-dicyanpyrazin in 150 ml Äthanol werden  
mit einer Lösung von 0,2 g Natriummolybdat in 30 ml Wasser  
10 versetzt. Das Gemisch wird gerührt und innerhalb 10 Minuten  
unter Wasserkühlung mit 10 ml einer 30prozentigen wäßrigen  
Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Nach beendeter Zugabe  
wird das Reaktionsgemisch noch unter Kühlung stehengelassen.  
Die entstandenen farblosen nadelförmigen Kristalle werden ab-  
15 filtriert und mit Wasser gewaschen.

Die Kristalle werden in 200 ml Methanol gelöst, mit 0,5 g  
Natriumborhydrid bei Raumtemperatur versetzt und unter Eis-  
kühlung einige Zeit gerührt. Sodann wird das Reaktionsge-  
20 misch in 500 ml Wasser gegossen. Die entstandenen gelben  
Kristalle werden abfiltriert, und der Filtrerrückstand wird  
mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 2,1 g gelbe  
Kristalle erhalten, die in jeder Hinsicht identisch sind  
mit der in Beispiel 5 hergestellten Verbindung. Das Produkt  
25 besteht somit aus einem Gemisch der Isomeren (A) und (B).

809807/0819

Beispiel 39

In Tabelle X sind die Absorptionsmaxima und die Extinktionswerte der in Beispiel 5 bis 12 hergestellten Verbindungen zusammengefaßt. In Tabelle XI sind die Erregungswellenlängen und die Fluoreszenzwellenlängen der gemäß Beispiel 5 bis 12 hergestellten Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle X

Verbindungen	$\lambda_{\max}$ in m $\mu$ ( $E_{\max} \times 10^3$ ) in CH <sub>3</sub> OH	
	UV-Bereich	sichtbarer Bereich
Beisp. 5 A	261,5 (21,8)	383 (11,1)
5 B	254 (17,4)	386 ( 9,39)
6 A'	272,5 (37,3)	390 (20,3)
6 B'	254 (17,8)	386 ( 9,24)
7 A''	262,5 (15,2)	390 ( 7,59)
7 B''	265 (18,35)	380 (10,5)
8	260 (22,4)	430 (14,4)
9	260 (21)	380 ( 7,0)
10	252 (33)	399 (11)
11	265 (22)	409 (11)
12	256 (17)	409 ( 8,0)

809807/0819

Tabelle XI

Verbindungen	Erregungswellenlänge (mμ)	Fluoreszenz-Wellenlänge (mμ)
Beisp. 5 A	388	508
5 B	386	506
6 A'	390	505
6 B'	386	507
7 A''	390	507
7 B''	386	506
8	269	435
9	260	427
10	252	512
11	265	538
12	256	525

Anm.: Für die Messungen werden die Verbindungen in Methanol gelöst.

## B e i s p i e l 40

- 20 Einige erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen werden auf ihre Farbton-,/Lösungsmittelbeständigkeit und Wasserbeständigkeit nach der Japanischen Industrieprüfnorm K-5101 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle XII zusammengefaßt.

809807/0819

Tabelle XII

Bei- spiel	Farbton	Beständig- keit gegen Lösungs- mittel *	Beständig- keit gegen Wasser *
1	grünstichig-gelb	2 - 3	5
3	grünstichig-gelb	2 - 3	5
5	brilliant grünstichig gelb	4 - 5	5
6	hellgelb	3	5
7	hellgelb	3	5
8	Brilliantgelb	4	5
9	gelb	4	5
10	gelb	3 - 4	5
11	brilliantgelb	2 - 3	5
12	brilliäntgelb	3	5
13	brilliantgelb	2 - 3	5
22	grünstichig-gelb	2	5
27	hellbraun	2	5

Anm.: \*) 1 niedrigster Wert; 5 höchster Wert.

20. B e i s p i e l 41

Gemäß Japanischer Industrieprüfnorm K-5101 wird die Lichtecht-  
heit und Färbekraft einiger erfindungsgemäß hergestellter Ver-  
bindungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle XIII zu-  
sammengefaßt.

25

809807/0819

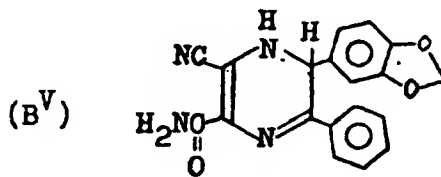
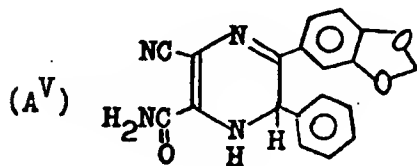
Tabelle XIII

Beispiel	Lichtecktheit * Pigmentkonzentration		Färbekraft
	hoch	niedrig	
1	2 - 3	1 - 2	schlecht
3	2 - 3	1 - 2	schlecht
5	8	7 - 8	gut
6	7 - 8	5 - 6	mäßig
8	8	7 - 8	ausgezeichnet

Anm.: \* Nach 24-stündiger Bestrahlung in einem Fade-O-meter;  
1 niedrigster Wert, 8 höchster Wert.

B e i s p i e l 42

Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd umgesetzt. Es wird ein Gemisch der Verbindungen (A<sup>V</sup>) und (B<sup>V</sup>) erhalten.



In Tabelle XIV sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen angegeben.

809807/0819

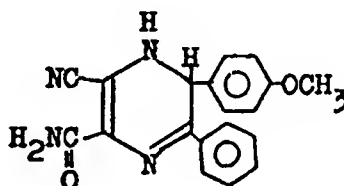
2736230

Tabelle XIV

	(A <sup>V</sup> )	(B <sup>V</sup> )
Ausbeute, %	9	83
F., °C	262-264	215-217

## Beispiel 43

Gemäß Beispiel 8 wird Benzylidendiaminomaleinsäuredinitril mit Anisaldehyd umgesetzt. Es wird in 86prozentiger Ausbeute das 5-p-Methoxy-6-phenyl-3-cyan-1,6-dihydropyrazin-2-carboxamid der nachstehend angegebenen Formel erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 197 bis 199°C unter Zersetzung.



809807/0819

ORIGINAL INSPECTED



English Abstract for DE Patent No. 27 36 230 (as published in counterpart JP application no. JP53022529)

PURPOSE: A dihydropyrazine derivative of the formula (Ar<1> and Ar<2> are substituted or non-substituted aromatic groups respectively).